ÜBER DIE
EINWIRKUNG VON BUTYRYLCHLORID AUF TOLUOL UND m-XYLOL IN GEGENWART VON CHLORALUMINIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ADALBERT MAHLER
AUS ST. PETERSBURG.

ACAD. MED. BAL. BIBL.

ROSTOCK.
CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.
1903.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

MEINER TEUEREN MUTTER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

DER VERFASSER.

Die neueren Untersuchungen über Darstellung von Riechstoffen haben das Interesse der Körperklasse der Ketone in erhöhtem Maasse zugewandt. Durch ihre Eigenschaften in der angedeuteten Richtung, nehmen die fett-aromatischen Ketone, namentlich die Homologen des Acetophenons, eine hervorragende Stellung ein.

Diese Substanzen, beispielsweise das Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$, werden auf dem Wege der trockenen Destillation hergestellt, indem man sorgfältig hergestellte Salzgemische, für den genannten einfachsten Repräsentanten der Gruppe, ein solches von essigsaurem mit benzoesaurem Kalk, auf 250°—350° erhitzt. Auch die Synthese von Friedel und Crafts dient zur Darstellung fett-aromatischer Ketone; das eben erwähnte Acetophenon lässt sich daher aus Benzol und Acetylchlorid vermittelst Aluminiumchlorid gewinnen. Eine eigenthümliche Art des Weiterverlaufes der Reaktion scheint nun, wie ich bei einem Darstellungsversuch von Normalpropyltolylketon gefunden habe, in der Weise stattfinden zu können, dass neben dem fett-aromatischen Keton sich noch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff bildet. Auf diese Weise gelang mir die Darstellung eines Kohlenwasserstoffs, der in die Stilbengruppe hineingehört und auf dessen nähere Beschreibung ich weiter unten eingehen werde.

In der Klasse der Stilbene hat man wesentlich zwischen symmetrisch und unsymmetrisch substituirten Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden. Der Hauptrepräsentant der symmetrisch substituirten ist das Stilben

$C_6H_5 . CH : CH . C_6H_5$, welches in reichlicher Menge aus Methylbenzylketon $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3$ und Benzaldehyd C_6H_5CHO auf Zusatz von Vitriolöl entsteht. Die Mischung giebt nach von Miller[1] vielleicht zuerst $C_6H_5-CH-CO . CH_3$ und sodann $C_6H_5-CH-CH(OH)$ und sodann $\begin{matrix} C_6H_5-CH \\ \| \\ C_6H_5-CH \end{matrix} + \begin{matrix} CO . CH_3 \\ | \\ OH \end{matrix}$. Als den Repräsentanten der unsymmetrisch substituirten Stilbene kann man das α-Diphenylaethylen $(C_6H_5)_2C : CH_2$ anführen, welches aus 1,1—Dibromaethylen und Benzol mit Chloraluminium entsteht:

$$2\ C_6H_6 + CBr_2 : CH_2 = \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C = CH_2} + 2\ HBr$$

ferner aus $CBr_2 : CHBr$, Benzol und Aluminiumchlorid. Es wird von Chromsäuremischung zu Benzophenon, $C_6H_5 . CO . C_6H_5$, oxydirt. Während Stilben erst bei 123° schmilzt und bei 307° siedet, bildet das α-Diphenylaethylen eine leicht in überschmolzenem Zustande auftretende, jedoch in fester Kohlensäure erstarrende Substanz vom Schmelzpunkt 40° und Siedepunkt 277°. Der Strukturunterschied drückt den Siedepunkt also um 30° hinunter. Dieser Umstand hat indessen nichts Auffallendes, denn auch in der Fettreihe haben die normalen Verbindungen, (neben welche man das Stilben stellen kann), einen wesentlich höheren Siedepunkt, als diejenigen mit verzweigter Verkettung der Radikale, (welchen sich das α-Diphenylaethylen anreihen lässt). — Ditolylaethylen $(CH_3 . C_6H_4)_2 . C : CH_2$ ist aus Ditolylchloraethan mit alkoholischem Kali erhalten worden und siedet bei 305°. Durch Chromsäuremischung geht es in Ditolylketon, Schmelzpunkt 93°, über.

[1] Berl. Ber. 23, 1073.

Darstellung des Normalpropyltolylketons aus Toluol und Butyrylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$.

Es sei noch zuvor bemerkt, dass das Isopropyl-p-Tolylketon von Claus aus Toluol (120 gr), Isobutyrylchlorid (100 gr) und $AlCl_3$ (125 gr) hergestellt worden ist. Dieses Keton ist flüssig und hat den Siedepunkt 235°—236°.[1]

Als Ausgangsmaterialien zur Darstellung des n-Propyltolylketons dienten 100 gr Toluol, 50 gr Butyrylchlorid und 35 gr Aluminiumchlorid. Es wurde das Butyrylchlorid im Toluol aufgelöst und dazu in kleinen Portionen in Zwischenräumen von je 5 Minuten die angegebene Menge $AlCl_3$ hinzugefügt.

Der Rundkolben, in dem sich das Reaktionsprodukt befand, wurde durch Eintauchen in Eiswasser gut gekühlt; auch die ganze übrige Zeit der Einwirkung liess man die Temperatur des Kolbeninhaltes nicht über 2° steigen, das sich entwickelnde Chlorwasserstoffgas wurde zur Absorption in ein Gefäss geleitet, dessen Boden mit Wasser bedeckt war, wobei durch ein eingeschobenes Chlorcalciumrohr die Wirkung der Feuchtigkeit auf den Kolbeninhalt verhindert wurde. Ich liess die Einwirkung die ganze Nacht durch gehen, sodass im Ganzen die Einwirkungsdauer ungefähr 22 Stunden betrug. Der Rundkolben, in dem sich das Reaktionsprodukt befand, wurde mit einem Tuch bedeckt gehalten, um die Einwirkung des

[1] Claus J. pr. [2] 46, 480.

Lichts und die etwa daraus folgende schädigende Wirkung, wie Polymerisation des Reaktionsproduktes, zu verhüten. Der Kolbeninhalt wurde sodann in Eiswasser gegossen und mit diesem durchgeschüttelt; dabei schied sich ein gelbbraunes Oel an der Oberfläche ab, welches zuerst mit Sodalösung und Salzsäure gewaschen, nachher auch noch mit Wasser wiederholt, bis zur neutralen Reaktion, geschüttelt wurde, wobei ich die gelbbraune Oelschicht jedesmal von der übrigen Flüssigkeitsschicht abtrennte und schliesslich das Oel durch ein trockenes Filter abfiltrierte, um Spuren mitgenommenen Wassers zu entfernen. Von dem so erhaltenen Produkt wurde das überschüssige Toluol, (bei 15 mm Druck), abgetrieben und der Rückstand im Vacuum destilliert. Der Siedepunkt des so hergestellten Propyltolylketons lag zwischen 128° und 132° bei 17 mm Druck. Doch war die Ausbeute an diesem Keton eine sehr geringe und es hatten sich grösstenteils höher siedende und auch nicht flüchtige Substanzen gebildet.

Es wurde deshalb der Versuch nochmals wiederholt unter folgenden veränderten Bedingungen: Ich ging wiederum von 100 gr Toluol, 50 gr Butyrylchlorid und 35 gr Aluminiumchlorid aus; die Anordnung des Versuches war genau dieselbe, wie das vorige Mal; geändert wurde nur die Temperatur des Bades, in dem sich der Kolben mit dem Reaktionsgemisch befand, und die Einwirkungszeit betrug nur acht Stunden.

Die Temperatur des Bades wurde im Anfange, beim Eintragen des Aluminiumchlorids, durch Eis und Kochsalz unter 0° erniedrigt, und nachdem die 35 gr Aluminiumchlorid vollständig eingetragen waren, wurde die Temperatur des Bades während der ganzen acht Stunden Einwirkungszeit auf ca. 0° gehalten. Die Ausbeute an Keton in diesem Falle war eine viel bessere, wie im vorigen Falle; daraus konnte man schliessen, dass zur Bildung des Ketons eine möglichst tiefe Temperatur, und eine nicht zu lange Einwirkungszeit erforderlich sind. Eine höhere Temperatur

und längere Einwirkungszeit begünstigte dagegen die Bildung eines höher siedenden Kohlenwasserstoffs der in dem Rückstand enthalten war, welcher bei der Destillation des Ketons hinterblieb. Wurde dieser weiter destilliert, so ging ein Körper über, dessen Siedepunkt bei 182°—183° unter $12^1/_2$ mm Druck lag. Diese Verbindung erwies sich als ein Kohlenwasserstoff, der weiter unten beschrieben wird und der in naher Beziehung zum Keton steht.

Folgende Verbrennung bestätigte, dass der fragliche Körper in der That ein Kohlenwasserstoff war:

0,1820 gr Substanz ergaben:

0,6065 gr CO_2 = 0,1654 gr C = 90,88 % C und 0,1475 gr H_2O = 0,0163 gr H_2 = 8,9 % H.

Als Rückstand der letzten Destillation, bei der ich den Kohlenwasserstoff nach dem Abdestillieren des Ketons erhalten hatte, blieb ein festes dunkelbraunes Harz.

Das n-Propyltolylketon ist ein ziemlich leicht bewegliches hellgelbes Oel, das aber wahrscheinlich in ganz reinem Zustande farblos ist.

Die Ausbeute an dem Keton aus 100 gr Toluol, 50 gr Butyrylchlorid und 35 gr $AlCl_3$ betrug bei der wiederholten Versuchsanordnung ca. 12 gr; die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, der noch aus dem Rückstande der Destillation des Propyltolylketons gewonnen wurde, betrug 5 gr.

Die Elementaranalyse des Propyltolylketons

$$C_3H_7 . CO . C_6H_4 . CH_3$$

ergab folgende Resultate:

I. 0,2200 gr Substanz lieferten 0,6610 gr CO_2 = 0,1802 gr C = 81,9 % C und 0,1660 gr H_2O = 0,0184 gr H_2 = 8,3 % H.

II. 0,1963 gr Substanz ergaben 0,5878 gr CO_2 = 0,1603 gr C = 81,6 % C und 0,1490 gr H_2O = 0,0165 gr H_2 = 8,4 % H.

Für die Formel $C_{11} H_{14} O$ berechnen sich

81,48 % C und 8,64 % H.

Bei gewöhnlichem Luftdruck geht das Propyltolylketon unter Zersetzung bei 245°—247° über oder wenn der Quecksilberfaden des Thermometers sich ganz im Dampf befindet, bei 250°. Unter 14 mm Druck ist der Siedepunkt des Propyltolylketons 124°—125°.

Derivate des Propyltolylketons.

Propyltolylketoxim.

$$\begin{matrix} C_3 H_7 \\ CH_3 . C_6 H_4 \end{matrix} > C = N . OH.$$

Angewandt wurden 6 gr Propyltolylketon, gelöst in 32 gr Alkohol, 3,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat, also ein geringer Ueberschuss, sowie 2,65 gr geglühte Soda. Die Mischung wurde dann unter Rückfluss während drei Tagen zu gelindem Sieden auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem die alkoholische Lösung von ausgeschiedenem Kochsalz befreit war, wurde der Alkohol bis zur Hälfte abdestilliert. Beim Erkalten schied sich kein fester Körper ab. Dann wurde im Vacuum zur Trockene gebracht; das mit Wasser gewaschene und in Aether aufgenommene Oxim liess sich unzersetzt im Vacuum rektificiren, wobei dasselbe nach mehrmaliger Destillation bei 15 mm Druck zwischen 160° und 162° überging. Dieses Oxim, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte, wurde in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis zähflüssig. Wiederholte Versuche ergaben dasselbe Resultat. Das Oxim war ein farbloses schweres Oel. Eine Stickstoffbestimmung ergab die Reinheit desselben. 0,1475 gr Substanz lieferten 10,9 ccm Stickstoff bei 23° C und 744 mm Luftdruck entsprechend 8,21 % N; berechnet

für $C_{11}H_{15}NO = 7{,}909\,\%$ N. Aus dem auf diese Weise hergestellten Oxim wurde das Amin (s. u.) hergestellt.

Darstellung des Natriumsalzes des Propyltolylketoxims.

Gewöhnlich stellt man die Natriumsalze der Oxime dar durch Ausfällen einer nach Aequivalenten bereiteten Mischung von Natriumalkoholat und alkoholischer Oximlösung durch Ausfällen mit absolutem Aether. In vorliegendem Falle liess sich das Natriumsalz auch durch Zusammenbringen von Natriumalkoholat und Oxim in Alkohol und Verdunsten des Lösungsmittels als farbloses krystallinisches Pulver erhalten. Die Analyse zeigte, dass das gesuchte Präparat vorlag.

0,2603 gr Substanz ergaben 0,0972 gr Na_2SO_4 = 0,0315 gr Na entsprechend 12,1 % Na; berechnet für $C_{11}H_{14}NONa$ = 11,55 % Na.

Propyltolylmethylamin.

$$CH_3 . C_6H_4 > \begin{matrix} C_3H_7 \\ CH \end{matrix} . NH_2 .$$

3,2 gr Propyltolylketoxim, gelöst in 20 gr Alkohol, wurden bei einer Temperatur von 50° bis 60° auf dem Wasserbade mit einem Ueberschuss von $2^1/_2$ prozentigem Natriumamalgam (102,5 gr) unter Zusatz von Eisessig reducirt. Nach Abdampfen von Essigsäure und Alkohol mit verdünnter Salzsäure schied sich beim Erkalten ein krystallinisches Produkt ab, welches nach mehrmaligem Waschen mit kalter verdünnter Salzsäure und wenig Wasser, in heissem Wasser gelöst wurde. Nach dem Ausfällen mit Salzsäure wurde der abgeschiedene Krystallbrei nochmals in Wasser gelöst und wieder mit Salzsäure ausgefällt. Durch öftere Wiederholung dieser

Operationen konnte die Substanz leicht völlig rein erhalten werden und krystallisiert dann aus Aether in schönen farblosen Nadeln. Eine Chlorbestimmung zeigte folgenden Chlorgehalt an:

0,0675 gr. Substanz gaben 0,0475 gr Ag Cl entsprechend 17,41 % Cl; berechnet für $C_{11} H_{18} NCl = 17,78$ % Cl.

Dann wurde das Platinsalz von der Formel

$$\underbrace{(C_{11} H_{18} NCl)_2 Pt Cl_4}$$

dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das salzsaure Amin in Alkohol gelöst und ein geringer Ueberschuss von alkoholischem Platinchlorid zugesetzt. Durch direktes Ausfällen mit Wasser erhielt man hier das Platinsalz nicht fest. Es wurde deshalb nur so viel Wasser zugesetzt, dass das Salz noch gelöst blieb und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Es krystallisierte das Platinsalz nach obiger Operation in gelbroten Nädelchen aus, die im Vacuum getrocknet wurden. Eine Platinbestimmung ergab aus: 0,0175 gr Substanz 0,0046 gr Pt entsprechend = 26,28 % Pt; berechnet für

$(C_{11} H_{18} NCl)_2 Pt Cl_4 = 26,71$ % Pt.

Darstellung eines Kohlenwasserstoffs aus Toluol und Butyrylchlorid in Gegenwart von Chloraluminium.

Zur Gewinnung des angeführten Kohlenwasserstoffs verfuhr ich ganz ähnlich wie oben angegeben: Ich ging aus von 200 gr Toluol, 100 gr Butyrylchlorid und 50 gr $Al Cl_3$. In einem Rundkolben werden 200 gr Toluol abgewogen, dazu 100 gr Butyrylchlorid hinzugefügt, geschüttelt, bis sich das letztere im ersten aufgelöst hat, und dann während eines halben Tages portionenweise 50 gr $Al Cl_3$ zugesetzt. Der Kolbeninhalt wird anfänglich mit Eiswasser gekühlt und die entweichende Salzsäure in derselben Weise, wie bei dem ersten Versuch, abgeleitet. Nachdem die 50 gr des $Al Cl_3$ vollständig zugesetzt sind, erwärmt man das Reaktionsprodukt

auf dem Wasserbade auf höchstens 80° und zwar solange, bis keine Reaktion mehr sichtbar ist, d. h. bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Die Einwirkung liess man ca. zehn Stunden dauern. Dann goss man den Inhalt des Kolbens in einen anderen grösseren Kolben mit Eiswasser; dabei schied sich ein öliges, dunkelbraunes Produkt aus; dasselbe wurde zuerst mit Sodalösung, dann mit Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt und der gesammte Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gebracht. In dem letzteren wird die dunkelbraune, ölige Schicht von der übrigen Flüssigkeitsschicht getrennt. Erstere wäscht man noch ein paar Mal mit Wasser, lässt sie zur Entfernung von anhängendem Wasser durch ein trockenes Filter laufen und entfernt durch Erhitzen auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raume das überschüssige Toluol. Der Rückstand wird nochmals mit Natronlauge geschüttelt, um ihn vollständig von Buttersäure zu befreien, getrocknet und dann erst im Vacuum destilliert. Ich erhielt in diesem Falle kein Keton, was aus der fortwährend steigenden Temperatur des übergehenden Produktes bei der Vacuumdestillation zu ersehen war, sondern ein Produkt, das bei 310° konstant unter gewöhnlichem Luftdruck siedete und sich als ein Kohlenwasserstoff ergab, dem, wie schon angegeben und weiter unten noch näher nachgewiesen ist, die Formel $C_{18}H_{20}$ zukommt. Derselbe wurde durch mehrmalige Destillation im Vacuum gereinigt; unter 11 mm Druck siedete er bei 180°. Als Rückstand der Vacuumdestillation hinterblieb ein dunkelbraunes, sehr sirupöses, fast festes Harz, das wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt des Kohlenwasserstoffs ist. Die Elementaranalyse dieses Körpers, welcher im Schiffchen mit Bleichromat verbrannt wurde, ergab folgendes Resultat: 0,1788 gr Substanz lieferten 0,5970 gr CO_2 = 0,1628 gr C = 91,05 % C und 0,1505 gr H_2O = 0,0167 gr H_2 = 9,3 % H; theoretisch berechnet für $C_{18}H_{20}$ ist C = 91,52 % und H = 8,47 %.

Der so gebildete Kohlenwasserstoff ist ein nur schwach gelbstichiges Oel, relativ leicht beweglich und in ganz reinem Zustande völlig farblos.

Die folgenden Versuche beschäftigten sich mit der Feststellung der Natur dieses bei der Reaktion gebildeten Kohlenwasserstoffs. Die Bildung desselben wurde näher studiert und es wurden mehrere Versuche der Einwirkung des Toluols auf Butyrylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ ausgeführt. Die Temperatur des Bades, in welchem sich der Kolben mit dem betreffenden Reaktionsgemisch befand und auch die Zeit der Einwirkung, — wurden geändert, um so die Bedingungen, unter welchen sich der Kohlenwasserstoff bildet, genau festzustellen. Es ist noch zu erwähnen, dass die Ausbeute an Kohlenwasserstoff bei der soeben besprochenen Herstellungsmethode ungefähr 5 gr betrug. Es wurde nochmals dieser Kohlenwasserstoff unter den gleichen Bedingungen, wie vorhin, hergestellt; ich ging jedoch von einer doppelten Menge Butyrylchlorid, also von 200 gr aus und liess darauf 400 gr Toluol und 70 gr $AlCl_3$ einwirken; die Ausbeute an Kohlenwasserstoff betrug dabei 12 gr. Der Gedanke lag nahe, dass der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff nicht das erste Produkt der Einwirkung des Butyrylchlorids auf das Toluol in Gegenwart von Chloraluminium sei, sondern dass sich zuerst immer das Keton bildet und dieses durch weitere Einwirkung auf Toluol den Kohlenwasserstoff liefert oder dass der letzte vielleicht durch weitere Einwirkung von Keton auf das Chloraluminium entsteht. Um nun dieses festzustellen, stellte ich folgende Versuche an.

Einwirkung von 2 Gramm Propyltolylketon auf 2 Gramm Toluol bei Gegenwart von 1,2 Gramm $AlCl_3$.

Diese Mischung wurde im Oelbade acht Stunden lang erhitzt, die Hälfte der Zeit auf 90°, nachher auf

110°. Nach Ablauf der acht Stunden wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure behandelt, das ungelöste in Aether aufgenommen, die aetherische Schicht im Scheidetrichter abgehoben und der Aether von derselben verjagt. Dann wurde unter ca. 16 mm Druck destilliert. Ein grosser Teil des Ketons ging unverändert bei ungefähr 128° über; nachdem etwa dreiviertel desselben überdestilliert waren, stieg das Thermometer rasch in die Höhe und es schied sich im Dampfableitungsrohr ein nadelig-krystallinisches Produkt aus, welches auch aus dem braun gefärbten Rückstande in kleinen gelbbraunen Nadeln auskrystallisierte. Die Natur dieses Körpers konnte nicht ermittelt werden, da er in zu geringer Menge vorlag. Derselbe konnte möglicher Weise ein Zwischenprodukt zwischen dem Keton und dem von mir erhaltenen Kohlenwasserstoff sein.

In dem darauffolgenden Versuche erhitzte ich daher höher und auch längere Zeit und führte den Versuch in anderer Weise aus.

Einwirkung von 2 Gramm Propyltolylketon auf 1 Gramm Aluminiumchlorid.

Es wurde das Gemisch wiederum auf dem Oelbade erhitzt; ich liess die Reaktion 10 Stunden lang andauern; die Temperatur des Oelbades war fast die ganze Zeit zwischen 125° und 130°, (eine sehr kurze Zeit hielt sich das Thermometer auf 135°). Nachdem das Erhitzen beendet war, verfuhr ich ganz ebenso wie im vorigen Versuche. Bei der Destillation unter 15 mm Druck ging fast nur unverändertes Keton über; nur zum Schlusse stieg das Quecksilber im Thermometer sehr wenig in die Höhe und deutete somit auf Bildung von höher siedendem Produkt, das durch die Lupe gesehen auch nadelig-

krystallinische Struktur aufwies. Doch hatte sich bei diesem Versuche sehr wenig von einem krystallinischen Produkt gebildet. Das Aluminiumchlorid schien in diesem Falle spaltend gewirkt zu haben.

Durch diese beiden Versuche war also nachgewiesen, dass der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff wahrscheinlich nicht ein Produkt der Einwirkung des Chloraluminium auf das Keton oder auch eine Mischung von Keton und Toluol ist.

Molekulargewichtsbestimmung des erhaltenen Kohlenwasserstoffs.

Die Bestimmung wurde nach der Beckmann'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt. Die zwei Molekulargewichtsbestimmungen des betreffenden Kohlenwasserstoffs ergaben folgendes Resultat:

I. Gewicht des Eisessigs = 16,5210 gr. Gewicht des Kohlenwasserstoffs = 0,0725 gr. p = Gewicht des Kohlenwasserstoffs bezogen auf 100 gr Lösungsmittel, (in unserem Falle Eisessig) = $\frac{7,25}{16,5210}$ gr. C ist für Eisessig = 39.

$$M = \frac{p.\ C.}{E}.$$

In dieser Formel bedeutet M das Molekulargewicht und E die betreffende Gefrierpunktserniedrigung, die 0,075 betrug.

Es ist also

$$M = \frac{7,25 \,.\, 39}{16,5210 \,.\, 0,075}$$

$$\begin{aligned} \lg\ 7,25 &= 0,86034 \\ \lg\ 39 &= 1,59106 \\ \hline & 2,45140 \\ \lg\ 16,521 &= 1,21804 \\ \lg\ 0,075 &= \overline{2},87506 \\ \hline & 0,09310 \end{aligned}$$

$$\lg M = 2,45140 - 0,09310 = 2,35830, \text{ also}$$

$$M = 228,2.$$

II. Gewicht des Eisessigs = 16,0639 gr. Gewicht des Kohlenwasserstoffs = 0,3848 gr. Die Gefrierpunktserniedrigung betrug in diesem Falle = 0,404.

$$M = \frac{\text{p. C.}}{E} = \frac{38{,}48 \cdot 39}{16{,}0639 \cdot 0{,}404}$$

$$\begin{aligned} \lg \quad 38{,}48 &= 1{,}58524 \\ \lg \quad 39 &= 1{,}59106 \\ &\overline{3{,}17630} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg\, 16{,}0639 &= 1{,}20586 \\ \lg \quad 0{,}404 &= \bar{1}{,}60638 \\ &\overline{0{,}81224} \end{aligned}$$

$$\lg M = 3{,}17630 - 0{,}81224 = 2{,}36406, \text{ also}$$

$$M = 231{,}2.$$

Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure.

Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit mässig verdünnter Salpetersäure erhält man neben einem indifferenten Körper (Keton- und Nitrokörper) krystallinische Karbonsäuren. Die Resultate wechseln mit der Konzentration der Salpetersäure und der Zeitdauer ihrer Einwirkung. Es entsteht ein indifferenter Körper, der unter 100° schmilzt, wahrscheinlich ein Keton, und ausserdem noch ein Gemisch von zwei Säuren. Ein positives Resultat erzielte man bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Eisessig.

Oxydation des gebildeten Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Eisessig.

Diese Oxydation führte ich in folgender Weise aus: Auf 2 Theile Kohlenwasserstoff wandte ich 20 Theile Eisessig und 9 Theile Chromsäure an. Demnach kamen auf

2,6 gr angewendeten Kohlenwasserstoffs 26 gr Eisessig und 11,7 gr Chromsäure. Die 11,7 gr Chromsäure wurden im Eisessig gelöst und diese Lösung langsam in kleinen Portionen zu der Auflösung des Kohlenwasserstoffs im Eisessig zugegeben. Das das Reaktionsgemisch enthaltende Rundkölbchen, versehen mit einem langen Glasrohr zur Luftkühlung, wurde beim Eintragen der Chromsäure zur Kühlung in einem Gefäss mit Eiswasser gehalten. Nachdem die 11,7 gr Chromsäure zugegeben waren, wurde zuerst langsam auf dem Wasserbade erwärmt und später auf dem Oelbade 30 Stunden auf 140°—150° erhitzt. Nach Verlauf dieser 30 Stunden wurde die Flüssigkeit abdekantiert, in einen Fraktionierkolben gebracht und der Eisessig auf dem Wasserbade an der Luftpumpe verjagt. Dann wurde das Ganze mit Wasser und Aether im Scheidetrichter geschüttelt, wobei das gebildete Oxydationsprodukt des Kohlenwasserstoffs von dem Aether aufgenommen wird. Aus der ätherischen Auflösung des Oxydationsproduktes wurde dann der Aether durch Verdunsten im Vacuumexsiccator entfernt. Es schied sich dabei ein gelblicher Körper aus, der zur Reinigung nochmals aus warmen Weingeist umkrystallisiert wurde und dessen Schmelzpunkt bei 92°—93° lag. Der Siedepunkt des Körpers unter gewöhnlichem Luftdruck lag bei 337°. Nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist stimmte die Analyse befriedigend auf die Formel eines p-Ditolylketons.

Die Verbrennung mit Bleichromat im Sauerstoffstrome lieferte folgendes Resultat: 0,1310 gr Substanz ergaben: 0,4084 gr $CO_2 = 0{,}1113$ gr $C = 84{,}9\,\%$ C und 0,0862 gr $H_2O = 0{,}0095$ gr $H_2 = 7{,}2\,\%$ H.

Berechnet für $\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} > CO$ ist $C = 85{,}71\,\%$ und $H = 6{,}67\,\%$.

Diese oben erwähnten Beobachtungen über das Oxydationsprodukt weisen auf eine vollkommene Ueber-

einstimmung mit den Eigenschaften des p-Ditolylketons hin; das Ditolylketon von der Formel

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3 . C_6 H_4 \\ CH_3 . C_6 H_4\end{matrix}}>CO$$

schmilzt auch bei 93°; dessen Siedepunkt liegt bei 333°—333,5° unter 725 mm[1]. Noch ein Beleg dafür, dass das Oxydationsprodukt wirklich der Körper

$$\begin{matrix}CH_3 . C_6 H_4 \\ CH_3 . C_6 H_4\end{matrix}>CO \text{ ist,}$$

ist die Bildung von p-Toluylsäure beim Erhitzen einer kleinen Probe des Oxydationsproduktes mit Aetzkali im Silbertiegel. Es wurde festes Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen und etwas von dem Oxydationsprodukt hinzugefügt; das Gemisch wurde während dem Erhitzen mit einem reinen Eisendraht umgerührt. Dann wurde der Tiegel sammt Inhalt erkalten gelassen, etwas Wasser zugegeben, der Inhalt mit Wasser herausgespült und dann die Lösung nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Schicht auf einem Uhrglase blieb ein weisser krystallinischer Körper zurück, dessen Schmelzpunkt bei 179° lag, und der somit Paratoluylsäure war, die bei 178° schmilzt. Das Oxydationsprodukt verhält sich also ganz entsprechend dem p-Ditolylketon, das mit Aetzkali behandelt p-Toluylsäure bildet.

Die Bildung dieses Oxydationsproduktes diente auch zugleich zur Lösung der Konstitutionsfrage des neu gebildeten Kohlenwasserstoffs. Die Erklärung, wie derselbe bei der am Anfange der Arbeit angegebenen Operation entsteht, ist nicht sicher aufgeklärt. Zuerst, wie ich es schon nachwies, bildet sich aus dem Butyrylchlorid und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion das Propyltolylketon nach folgender Gleichung:

---

[1] Beilstein Seite 233, Band III, 3. Auflage.

$$\underbrace{C_3H_7CO\boxed{Cl}}_{\text{Butyrylchlorid}} + \underbrace{\boxed{H}C_6H_4.CH_3}_{\text{Toluol}} =$$

$$\underbrace{C_3H_7.CO.C_6H_4.CH_3}_{\text{Propyltolylketon}} + HCl.$$

Es würde nun am nächsten liegen anzunehmen, dass dieses letztgenannte Keton auf ein weiteres Molekül Toluol einwirke unter Bildung des von mir erhaltenen Kohlenwasserstoffs:

$$CH_3.C_6H_4CO.CH_2.C_2H_5 + CH_3C_6H_5 =$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3.C_6H_4\\CH_3.C_6H_4\end{matrix}>C=CH-C_2H_5}_{} + H_2O.$$

Die oben angeführten Versuche der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch des Ketons und Toluol sprechen aber nicht für diese Auffassung, obwohl sie auch nicht gerade entscheidend sein dürften, da die zuerst entstehende Doppelverbindung eines Ketons oder Ketonderivates mit Chloraluminium vielleicht anders mit dem Kohlenwasserstoff reagirt, als wenn die fertigen Verbindungen zusammengebracht werden.

Es wird sich dann das Kohlenwasserstoffderivat entsprechend der Gleichung bilden müssen:

$$C_3H_7COCl + 2\,C_6H_5CH_3 = \begin{matrix}CH_3C_6H_4\\CH_3C_6H_4\end{matrix}>C:CHC_2H_5 + H_2O + HCl.$$

Mit der angeführten Konstitutionsformel steht auch das Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation in Uebereinstimmung, indem derselbe gerade in Ditolylketon und Propionsäure übergeht, wie es die folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3.C_6H_4\\CH_3.C_6H_4\end{matrix}>C=CH.C_2H_5}_{} + O_3 =$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3.C_6H_4\\CH_3.C_6H_4\end{matrix}>CO}_{\text{Ditolylketon.}} + \underbrace{C_2H_5COOH}_{\text{Propionsäure.}}.$$

Der von mir erhaltene und beschriebene Kohlenwasserstoff ist ein höheres Homologon des α-Ditolyläthylens, mit welchem er auch unverkennbare Aehnlichkeit besitzt. Bei der Oxydation liefern die beiden Kohlenwasserstoffe unter Spaltung an der Stelle der Doppeltbindung dasselbe Ditolylketon vom Schmelzpunkt 93 °. Ich habe mir daher auch die Frage nach der Identität beider Körper vorgelegt, in welchem Falle meine Versuche ja eine interessante Synthese des Aethylenderivates bilden würden. Die Identität ist indessen wohl ausgeschlossen. Schon die Analyse meiner Substanz mit einem Wasserstoffgehalte von 9,3 % schliesst den niederen Kohlenwasserstoff mit 7,7 % H Gehalt aus. Ausserdem führt die Molekulargewichtsbestimmung zu dem höheren Körper. (Siehe Molekulargewichtsbestimmung des Kohlenwasserstoffs.) Es ist indessen vielleicht nicht unmöglich, — bei den geringen Kenntnissen über die Kohlenstoff abspaltende Wirkung des Chloraluminiums lässt sich darüber nichts Bestimmtes sagen, — dass bei einer weniger vorsichtigen Ausführung der von mir beschriebenen Synthese unter Abspaltung einer Aethylgruppe auch Ditolylaethylen entstehen kann.

Einwirkung von Benzol auf Butyrylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Darstellung des Propylphenylketons.

Ich ging aus von 200 gr C_6H_6, 100 gr Butyrylchlorid und 70 gr Aluminiumchlorid.

Die Anordnung und Ausführung des Versuches waren genau dieselben, wie bei der Darstellung des Propylparatolylketons. Zu bemerken ist noch, dass die ganze Zeit der Einwirkung, die zehn Stunden dauerte, die Temperatur des Bades, in dem sich das Reaktionsprodukt befand, auf 5 ° über Null gehalten wurde. Das erhaltene braune Oel,

das Rohprodukt des Propylphenylketons, wurde vom unangegriffenen überschüssigen Benzol auf dem Wasserbade bei vermindertem Luftdrucke befreit und endlich das auf diese Weise vorgereinigte Keton abdestilliert. Nach mehrmaliger Vacuumdestillation zum Zwecke der vollständigen Reinigung des Ketons, wurde sein Siedepunkt bestimmt. Er erwies sich bei 17 mm Druck bei 113 °. Die Ausbeute an diesem Keton aus 100 gr Butyrylchlorid betrug 34 gr.

Versuch der Darstellung eines Kohlenwasserstoffs aus dem Propylphenylketon.

Es wurden angewandt:

2 gr Propylphenylketon, 1,2 gr Aluminiumchlorid und 4 gr Benzol. Man löste die 1,2 gr $AlCl_3$ zuerst in den 4 gr C_6H_6 auf und fügte dann 2 gr Propylphenylketon hinzu; die Operation wurde in einem entsprechend kleinen Siedekölbchen vorgenommen, das mit einem Chlorcalciumrohr versehen war; das Kölbchen befand sich in einem Oelbade, das zuerst auf 20 ° und dann auf 30 °—40 ° erhitzt wurde. Man liess die Reaktion einen ganzen Tag und eine Nacht durchgehen, goss dann die ganze Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser, behandelte hierauf, wie üblich, mit Sodalösung und Salzsäure und zuletzt mit Wasser. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, die abgehobene ätherische Schicht durch ein trockenes Filter gegossen und im Vacuum destilliert, um zu sehen, ob sich nicht ein höher siedendes Produkt, eventuell ein Kohlenwasserstoff, bei der Reaktion gebildet hätte. Es erwies sich jedoch, dass bei dieser Anordnung des Versuches wesentlich das vorher beschriebene Propylphenylketon unverändert geblieben war und vielleicht nur minimale Spuren von einem höher siedenden Produkt sich gebildet hätten.

Ueber die Einwirkung von Butyrylchlorid auf m-Xylol in Gegenwart von Chloraluminium.

Anschliessend an die Einwirkung von Butyrylchlorid auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium, war es interessant zu verfolgen, wie diese Einwirkung von Butyrylchlorid auf einen höheren aromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. auf m-Xylol, in Gegenwart von Chloraluminium verlaufen würde. Sollte sich bei dieser Reaktion ein analoges Resultat ergeben, wie bei der Einwirkung von Butyrylchlorid auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium, so wäre damit eine interessante Analogie festgestellt worden und der Reaktion eine grössere Allgemeinheit verliehen. In der That ist es auch nach mehrfachen Versuchen gelungen einen entsprechenden Kohlenwasserstoff zu erhalten. Gestützt auf die Erfahrung, die bei der Einwirkung von Butyrylchlorid auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid gemacht wurde, dass die Temperatur und die Einwirkungszeit eine hervorragende Rolle bei der Reaktion spielen, und dass von diesen beiden Faktoren die Ausbeute an Keton und Kohlenwasserstoff wesentlich abhängig ist, wurden auch bei Anwendung von m-Xylol die Temperatur und Einwirkungszeit bei den einzelnen Versuchen abgeändert, um auf diese Weise die günstigsten Versuchsbedingungen für die Reaktion zu treffen.

Darstellung des Propylmetaxylylketons.

Das Propylmetaxylylketon ist von Claus auf eine andere Weise schon im Jahre 1888 hergestellt worden und als eine farblose, lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit vom Siedepunkt 251° (unkorr.) bei gewöhnlichem Luftdruck beschrieben worden[1].

[1] Claus J. pr. N. F. [2] 46, 474.

Claus hat jedoch sowohl bei der Darstellung von Isopropylparatolylketon, als auch bei der des Propylmetaxylylketons, nicht die Bildung des neben dem Keton entstehenden Kohlenwasserstoffs beobachtet.

Es wurden zur Reaktion angewandt: 400 gr m-Xylol, 200 gr Butyrylchlorid und 70 gr Aluminiumchlorid.

Die Anordnung und Ausführung des Versuches waren auch hier genau dieselben, wie bei der Darstellung des Propylparatolylketons. Abweichend davon waren nur die Temperatur und die Dauer der Einwirkung. Nachdem nämlich das Eis, das zur anfänglichen Kühlung gedient hatte, geschmolzen war, verlief die Reaktion während ihrer ganzen Dauer, die ca. sechs Tage betrug, bei Zimmertemperatur. Das gebildete dunkelbraune Oel wurde vom überschüssigen m-Xylol auf dem Wasserbade durch die Vacuumpumpe befreit und noch mit Natronlauge geschüttelt, um das Oel vollständig von Buttersäure zu befreien. Dann wurde dieses Oel im luftverdünnten Raume mehrfach destilliert, um die einzelnen Fraktionen schärfer von einander zu trennen. Die Fraktion, die unter ca. 12 mm Druck bei 150 °— 151 ° überging, erwies sich als das Propylmetaxylylketon.

0,1400 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,4176 gr CO_2 = 0,1139 gr C = 81,36 % C. und 0,1173 gr H_2O = 0,01303 gr H_2 = 9,31 % H. Für die Formel $C_3H_7 . CO . (CH_3)_2C_6H_3$, zusammengezogen gleich $C_{12}H_{16}O$, berechnen sich für C = 81,81 % und für H = 9,09 %.

Die Bildung des Propylmetaxylylketons erfolgt nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_3H_7CO\boxed{Cl} + \boxed{H}C_6H_3(CH_3)_2}_{\text{Butyrylchlorid.}\quad\text{m-Xylol.}} =$$

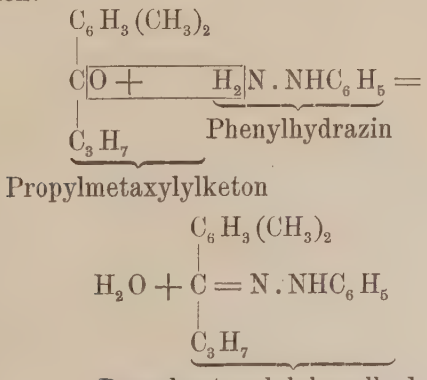
$$= \underbrace{C_3H_7 . CO . C_6H_3 . (CH_3)_2}_{\text{Propylmetaxylylketon.}} + HCl.$$

Das auf diese Weise gewonnene Keton ist ein ziemlich leicht bewegliches, farbloses Oel von aromatischem Geruch; am Licht färbt es sich gelb. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Propylmetaxylylketon.

Das in conzentrirter Essigsäure gelöste Propylmetaxylylketon wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt und das Gemenge auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Essigsäure zum grössten Theil verjagt war. Beim Erkalten schied sich dann ein krystallinisches Produkt ab, welches durch einen roten Farbstoff verunreinigt war. Man reinigt das so erhaltene Hydrazon, indem man es auf Thonplatten aufstreicht und die getrocknete Substanz mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die Phenylhydrazinverbindung scheidet sich bei langsamer Verdunstung des Alkohols in langen weissen Nadeln aus, welche bei ca. 127 ° C. schmelzen.

Der Vorgang, wonach die Reaktion mit Phenylhydrazin eintritt, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Stickstoffbestimmung des gebildeten Hydrazons:

0,1235 gr Substanz lieferten 11,5 cbcm N abgelesen bei 13 ° C. und 768 mm Luftdruck entsprechend 0,01378 gr N = 11,15 % N; berechnet für $C_{18}H_{22}N_2$ = 10,53 % N.

Das Propylmetaxylylphenylhydrazon ist in Alkohol, Aether, Essigsäure und in heissem Wasser löslich.

Bildung eines Kohlenwasserstoffs neben dem Propylmetaxylylketon.

Der Rückstand, der bei der Destillation des Propylmetaxylylketons im luftverdünnten Raume hinterblieb, wurde weiter destilliert und es ging dabei ein Körper über, dessen Siedepunkt bei 208 °— 210 ° unter ca. 17 mm Druck lag.

Dieser Körper erwies sich, wie es die unten angegebene Verbrennung bestätigt, als ein Kohlenwasserstoff. Die Substanz wurde im Schiffchen mit Bleichromat verbrannt und ergab, dass 0,1013 gr. Substanz 0,3360 gr CO_2 lieferten = 0,0916 gr C = 90,42 % C und 0,0864 gr H_2O = 0,0096 gr H_2 = 9,48 % H. Für $C_{20}H_{24}$ berechnen sich 90,909 % C und 9,09 % H. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff ist ein relativ leicht bewegliches hellgelbes Oel, das wahrscheinlich in vollkommen reinem Zustande farblos ist.

Folgende Molekulargewichtsbestimmung mittelst der Beckmann'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestätigte auch, dass sich der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{24}$ gebildet hat.

Molekulargewichtsbestimmung des erhaltenen Kohlenwasserstoffs.

Zwei nach der oben angegebenen Methode ausgeführte Bestimmungen ergaben folgendes Resultat:

I. Gewicht des Eisessigs = 18,6435 gr, Gewicht des Kohlenwasserstoffs = 0,3200 gr. Die Gefrierpunktserniedrigung betrug in diesem Falle = 0,26.

p = Gewicht des Kohlenwasserstoffs bezogen auf 100 gr Lösungsmittel (in unserem Falle Eisessig) =

$$\frac{32}{18{,}6435}\ \text{gr.}$$

C ist für Eisessig = 39.

$M = \frac{\text{p. C.}}{\text{E.}}$ In dieser Formel bedeutet M das Molekulargewicht und E die betreffende Gefrierpunktserniedrigung.

Also

$$M = \frac{\text{p. C.}}{\text{E.}} = \frac{32 \,.\, 39.}{18{,}6435 \,.\, 0{,}26}$$

$$\lg 32 = 1{,}50515$$
$$\lg 39 = 1{,}59106$$
$$3{,}09621$$
$$\lg 18{,}6435 = 1{,}27053$$
$$\lg\ 0{,}26 = \bar{1}{,}41497$$
$$0{,}68550$$
$$\lg M = 3{,}09621 - 0{,}68550 = 2{,}41071 \text{ also}$$
$$M = 257{,}4.$$

II. Gewicht des Eisessigs = 20,6774 gr, Gewicht des Kohlenwasserstoffs = 0,2340 gr.

Die Gefrierpunktserniedrigung betrug in diesem Falle = 0,17.

Es ist also

$$M = \frac{23{,}4 \,.\, 39 \,.}{20{,}6774 \,.\, 0{,}17}$$

$$\lg 23{,}4 = 1{,}36922$$
$$\lg 39 = 1{,}59106$$
$$2{,}96028$$
$$\lg 20{,}6774 = 1{,}31550$$
$$\lg\ 0{,}17 = \bar{1}{,}23045$$
$$0{,}54595$$
$$\lg M = 2{,}96028 - 0{,}54595 = 2{,}41433 \text{ also}$$
$$M = 259{,}6.$$

Für $C_{20}H_{24}$ theoretisch berechnet ist das Molekulargewicht = 264.

Oxydation des gebildeten Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Eisessig.

Auf 3,2 gr Kohlenwasserstoff wandte ich 32 gr Eisessig und 14,4 gr Chromsäure an und verfuhr ganz gleich, wie bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{20}$. Die organische Substanz, die ich als Oxydationsprodukt in diesem Falle bekam, erwies sich, nachdem sie vom Aether befreit worden war, als ein braunes, harziges Produkt. Dieses konnte trotz wiederholter Bemühungen nicht zur Krystallisation gebracht werden. Bei der weiteren Untersuchung desselben erwies es sich als ein Gemisch von unangegriffenem Kohlenwasserstoff und einem Harz, das nicht saurer Natur war und sich vielleicht durch zu weit gehende Oxydation gebildet hatte. Auch andere Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessig ergaben dasselbe Resultat, nämlich harziges, nicht zur Krystallisation zu bringendes Oxydationsprodukt. Es wurden dann noch mehrere Versuche mit anderen Oxydationsmitteln, wie mit übermangansaurem Kali, mit Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. ausgeführt: doch auch diese führten zu keinem Resultate. Alle angeführten Oxydationsversuche konnten also demnach nicht zur näheren Lösung der Konstitutionsfrage des gebildeten Kohlenwasserstoffs dienen. Es wurde dann ein Versuch der Darstellung eines Bromadditionsproduktes des Kohlenwasserstoffs gemacht, der dann auch, wie weiter unten zu ersehen ist, ein positives Resultat ergab und zur Lösung der Konstitutionsfrage des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{24}$ beitrug.

Darstellung des Bromadditionsproduktes des gebildeten Kohlenwasserstoffs.

2,5 gr Kohlenwasserstoff wurden in Aether gelöst und dazu ein kleiner Ueberschuss von der berechneten Menge Brom, ca. 1,5 gr in ätherischer Lösung tropfen-

weise hinzugegeben. Bei jedem neuen Tropfen Brom wurde die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs, die anfangs mit einer Kältemischung umgeben war, geschüttelt, um die Reaktion sich gleichmässiger vollziehen zu lassen. Es fand dabei deutlich eine Addition des Broms an den Kohlenwasserstoff statt, da anfänglich eine Entfärbung der Bromlösung erfolgte. Nachdem die angegebene Menge Brom zugegeben war, überliess man eine Zeit lang das Reaktionsprodukt sich selbst; dann wurde der Ueberschuss von Brom mit etwas Alkali in einem Scheidetrichter entfernt. Aus der ätherischen Lösung des Bromadditionsproduktes wurde dann der Aether durch Verdunsten entfernt und der zurückgebliebene Körper in den Vacuumexsiccator gebracht, um den Rest des Aethers und anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen. Das so erhaltene Bromadditionsprodukt hat eine sirupöse Konsistenz, es ist eine fast feste gelbbraune Substanz, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Eine Brombestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat: 0,4402 gr Substanz ergaben 0,3842 gr $AgBr = 0{,}1635$ gr $Br = 37{,}14\,\%$ Br. Berechnet für $C_{20}H_{24}Br_2 = 37{,}73\,\%$ Br.

Wie aus dem Resultat dieser Halogenbestimmung ersichtlich, stimmte der Bromgehalt für das Bromadditionsprodukt des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{24}$.

Damit ist auch zugleich der Beweis geliefert, dass sich bei der Einwirkung von Butyrylchlorid auf m-Xylol in Gegenwart von Chloraluminium ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{24}$ bildet, dessen Bildung und Konstitutionsformel jetzt vollständig einleuchten. Die Erklärung, wie sich der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{24}$ bei der angegebenen Operation bildet, ist dieselbe, wie bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{20}$.

Der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{24}$ hat darnach die Konstitutionsformel

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3 . C_6H_4\\ CH_3 . C_6H_4\end{matrix}}>C = CH - C_2H_5 = C_{18}H_{20},$$

und die Einwirkung des Broms erfolgt so, dass sich dieses unter Lösung der Doppelbindung anlagert, indem die Verbindung

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6 H_4 \\ CH_3 . C_6 H_4 \end{matrix} > CBr - CH\,Br . C_2 H_5$$

entsteht.

Somit ist also festgestellt worden, dass die Einwirkung von Butyrylchlorid auf m-Xylol in Gegenwart von Chloraluminium analog verläuft, wie die Einwirkung von Butyrylchlorid auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ oder dass allgemein bei der Einwirkung von Butyrylchlorid auf methylsubstituirte Benzolkohlenwasserstoffe neben einem Keton auch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht.

Nachstehend erlaube ich mir, die erhaltenen Resultate kurz zusammen zu stellen.

1. Bei der Einwirkung von Butyrylchlorid auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium erhält man das Normalpropylparatolylketon nur dann in reichlicher Ausbeute, wenn man die Reaktion bei Temperaturen ausführt, welche 0^0 nicht überschreiten.

2. Aus dem Propyltolylketon wurde vermittelst Hydroxylamin das unter stark vermindertem Druck unverändert siedende Propyltolylketoxim dargestellt und durch Natriumamalgam zu einem Propyltolylmethylamin reducirt.

3. Die Reaktion, die in 1. angegeben, geht bei mittleren Temperaturen weiter und es entsteht ein Kohlenwasserstoff, der nach Zusammensetzung und Verhalten ein unsymmetrisch substituirtes Aethylen ist.

4. Besonders charakteristisch für diesen Kohlenwasserstoff ist die Oxydation durch Chromsäure in Eisessiglösung, bei welcher das p-Dimethylbenzophenon entsteht.

5. Um der Reaktion eine grössere Allgemeinheit zu verleihen, wurde die Einwirkung von Butyrylchlorid auch auf m-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ ausgeführt. Diese ergab, dass auch unter diesen Umständen neben einem Keton, hier dem Propylmetaxylylketon, sich ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{24}$ bildet, der seiner Entstehung und Zusammensetzung nach eine Analogie des unter Anwendung von Toluol erhaltenen Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{20}$ bietet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Professors Dr. F. Krafft unter dessen Leitung an der Universität Heidelberg ausgeführt und im chemischen Laboratorium der Universität Rostock unter Leitung des Herrn Professors Dr. A. Michaelis erweitert und vollendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht diesen meinen hochverehrten Lehrern auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung, die sie mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liessen, auszusprechen.